

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004434

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-075925  
Filing date: 17 March 2004 (17.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 3月17日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-075925

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

JP2004-075925

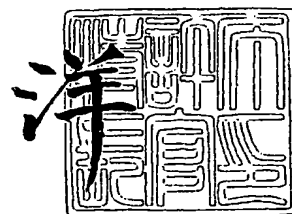
出 願 人  
Applicant(s):

東洋製罐株式会社  
日本クラウンコルク株式会社  
日本ポリウレタン工業株式会社

2005年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 HT1520  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1-3-1 東洋製罐株式会社内  
    【氏名】 森賀 俊典  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県平塚市長瀬 2 番 1 2 号 日本クラウンコルク株式会社  
    技術開発センター内  
    【氏名】 青山 直揮  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区秋葉町 4 4 0 番地 日本ポリウレタン工業  
    株式会社総合技術研究所内  
    【氏名】 横田 博栄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003768  
    【氏名又は名称】 東洋製罐株式会社  
    【代表者】 三木 啓史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000228442  
    【氏名又は名称】 日本クラウンコルク株式会社  
    【代表者】 道家 啓司  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000230135  
    【氏名又は名称】 日本ポリウレタン工業株式会社  
    【代表者】 澤井 克介  
【代理人】  
    【識別番号】 100092314  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岡崎 秀雄  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 070151  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

下記の (A) と (B) と (C) とを反応させて得られるポリウレタンエラストマーからなること、を特徴とする蓋用密封材。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性して得られる、イソシアネート基含有量 5～38 質量%かつ平均官能基数 2～3 のポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価 20～350 (mgKOH/g) かつ平均官能基数 2～3 のポリオール成分。

(C) 水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル。

**【請求項 2】**

前記ポリウレタンエラストマーが、該ポリウレタンエラストマー 1 g 当たり 10 ml の水で 120℃で 30 分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウム消費量が 30 ppm 以下のポリウレタンエラストマーである、請求項 1 に記載の蓋用密封材。

**【請求項 3】**

下記の (A) と (B) と (C) とを蓋の内側で反応させてポリウレタンエラストマーを合成して、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させること、を特徴とする蓋の製造方法。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性して得られる、イソシアネート基含有量 5～38 質量%かつ平均官能基数 2～3 のポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価 20～350 (mgKOH/g) かつ平均官能基数が 2～3 のポリオール成分。

(C) 水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル。

**【請求項 4】**

下記の (A) と (B) と (C) とを蓋の内側にライニングし、次いで 150～240℃で 20～200 秒間加熱し反応させてポリウレタンエラストマーを合成して、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させること、を特徴とする蓋の製造方法。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性して得られる、イソシアネート基含有量 5～38 質量%かつ平均官能基数 2～3 のポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価 20～350 (mgKOH/g) かつ平均官能基数 2～3 のポリオール成分。

(C) 水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル。

**【請求項 5】**

前記ポリウレタンエラストマーが、該ポリウレタンエラストマー 1 g 当たり 10 ml の水で 120℃で 30 分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウム消費量が 30 ppm 以下のポリウレタンエラストマーである、請求項 3 又は 4 に記載の蓋の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】蓋用密封材及びそれを用いた蓋の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、特にアルコール飲料に対する膨潤とその香りの吸着が少ないポリウレタンエラストマーからなる蓋用密封材、及びそれを用いた蓋の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、金属蓋用密封材の多くは、作業性、成形性の容易さから、塩化ビニル樹脂を主成分とする素材から形成されている。

しかし、このような金属蓋用密封材には、塩化ビニル樹脂がジオクチルフタレートを代表例とする多量の可塑剤を含んでいるため、これが油脂等に溶け出すという問題があった。このジオクチルフタレートには環境ホルモン物質の疑いも持たれている。この解決策として、例えば、オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物からなる金属蓋用密封材が提案されている（特許文献1参照。）。

また、近年、塩化ビニル樹脂の燃焼による廃棄処理の際にダイオキシンが発生するということが社会問題となっている。

【0003】

一方、ポリウレタンエラストマーからなる成形品は、優れた物理的性質、例えば、大きな引張り強度、耐疲労性、良好な低温柔軟性、耐摩耗性を有している。このような特性から、ロール類、パッキン類、各種機械部品、自動車部品、電子機器部品等が生産されている。また、ポリウレタンエラストマーは、人体に対する生体適合性が特に優れた高分子素材であることから、カテーテル、人工血管、人工心臓、人工腎臓等にも応用されている。

一般に、ポリウレタン樹脂を製造する方法としては、例えば、高分子ポリヒドロキシル化合物及び鎖延長剤として低分子ポリヒドロキシル化合物と、有機ポリイソシアネートとを触媒の存在下又は不存在下で反応させる方法が知られている。

そして、この方法には大別して二つあり、前記3成分を同時に反応、注型を行うワンショット法と、あらかじめ高分子ポリヒドロキシル化合物と有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを主剤として、これに低分子ポリヒドロキシル化合物を架橋反応させるプレポリマー法とに分けることができる。

このプレポリマー法によるポリウレタン樹脂の製造方法として、例えば、ポリエステルポリオールとジフェニルメタンジイソシアネートとからなるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを主剤として、これに1, 4-ブタンジオールとトリメチロールプロパンとの混合物を架橋剤として、140℃で熱処理して硬度78~80（JIS A）のポリウレタンエラストマーを得る方法が提案されている（特許文献2参照。）。この方法により得られるポリウレタンエラストマーは機械的強度に優れており、特に電子写真複写機用クリーニング部材としてバランスが良い。

【0004】

ポリウレタン樹脂をペール缶やオープンドラム等の容器天蓋用密封材に用いた例としては、ポリウレタンプレポリマーを主成分とする第一液と、ポリオールを主成分とする第二液とからなり、この二液を混合した際、0~60℃の温度範囲における混合物の粘度が200~20000mPa・sに調整された技術が提案されている（特許文献3参照。）。

この技術では、用いられるポリイソシアネート化合物として、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられている。実施例では、トリレンジイソシアネートと2官能のポリプロピレングリコールとを反応させたイソシアネート基末端プレポリマーが用いられている。

【0005】

このような芳香族系イソシアネートを用いたウレタンエラストマーの歴史は古く、プレポリマー法による注型法では、ジフェニルメタンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーの硬化剤には、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパンなどの短鎖グリコー

ルが用いられ、トリレンジイソシアネート系ウレタンプレポリマーの硬化剤には、キュアミン、モカを代表とするアミン系の化合物が用いられている。モカ硬化によるポリウレタンエラストマーの歴史は長いが、モカには発癌性の疑いが持たれている。

これらの芳香族系イソシアネートを用いたポリウレタンエラストマーは機械的強度は優れるものの、低い硬度のエラストマー、具体的には J I S A 硬度で 75 以下のものを得ようとする、機械的物性が極端に悪化し、特に引張り強さの点で問題があった。また、芳香族系ポリイソシアネートは経時により着色するので、無黄変の成形品を得ることができなかった。

#### 【0006】

更に、食品衛生用途にポリウレタンエラストマーを用いた場合、芳香族系のイソシアネートは加水分解によりアミン化合物となる。例えば 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートは、加水分解されると 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとなる。この化合物は通常 DAM と称されており、発癌性が極めて高い。すなわち、芳香族系アミンや、加水分解などによりアミン末端となりうる可能性のある化合物は、食品衛生用途のポリウレタンエラストマーを形成するために使用することは好ましくない。

#### 【0007】

これらの諸点を考慮して、食品衛生用途にも使用することのできる、低硬度で無黄変のポリウレタンエラストマーからなる蓋用の密封材が提案されている（特許文献 4 参照。）この密封材におけるポリウレタンエラストマーは、イソシアネート基含有量 5～38 質量%かつ平均官能基数のポリイソシアネート成分と水酸基価 20～350 (mg KOH/g) かつ平均官能基数 2～3 のポリオール成分とから製造される。ポリイソシアネート成分は、脂肪族イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性したものである。

しかし、この密封材におけるポリウレタンエラストマーは、親油性と親水性のバランスの選択の幅が狭く、低級アルコール（特にエタノール）に対する親和性が極めて低い適当な親油性－親水性バランスを確保するのが困難であるため、アルコール飲料の充填に使用されると蓋のポリウレタンエラストマーが膨潤し、また香りが移って残存するという問題がある。

#### 【0008】

【特許文献 1】特開昭 58-67780 号公報

【特許文献 2】特開昭 63-8685 号公報

【特許文献 3】特開昭 61-9481 号公報

【特許文献 4】特開 2002-193315 号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明の目的は、アルコール飲料に対する膨潤とその香りの吸着が少ないポリウレタンエラストマーからなる蓋用密封材、及びそれを用いた蓋の製造方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、食品衛生用途にも使用することのできるほど溶出物が少なく、強靱で無黄変のポリウレタンエラストマーからなる密閉性良好な食品容器の金属蓋などの蓋用の密封材、及びそれを用いた蓋の製造方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明者等は鋭意検討した結果、非芳香族系のポリイソシアネート成分と特定のポリオール成分と水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステルとを用いて、無黄変で低硬度のポリウレタンエラストマーを形成することにより前記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0011】

すなわち本発明は、下記の (A) と (B) と (C) とを反応させて得られるポリウレタンエラストマーからなること、を特徴とする蓋用密封材である。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性して得られる、

イソシアネート基含有量 5～38 質量%かつ平均官能基数 2～3 のポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価 20～350 (mgKOH/g) かつ平均官能基数 2～3 のポリオール成分。

(C) 水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル。

【0012】

また本発明は、下記の (A) と (B) と (C) とを蓋の内側で反応させてポリウレタンエラストマーを合成して、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させること、を特徴とする蓋の製造方法である。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性して得られる、イソシアネート基含有量 5～38 質量%かつ平均官能基数 2～3 のポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価 20～350 (mgKOH/g) かつ平均官能基数が 2～3 のポリオール成分。

(C) 水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル。

【0013】

更に本発明は、下記の (A) と (B) と (C) とを蓋の内側にライニングし、次いで 150～240℃で 20～200 秒間加熱し反応させてポリウレタンエラストマーを合成して、該ポリウレタンエラストマーと蓋とを一体化させること、を特徴とする蓋の製造方法である。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性して得られる、イソシアネート基含有量 5～38 質量%かつ平均官能基数 2～3 のポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価 20～350 (mgKOH/g) かつ平均官能基数 2～3 のポリオール成分。

(C) 水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル。

【発明の効果】

【0014】

本発明により得られるポリウレタンエラストマーからなる食品容器の金属蓋などの蓋用の密封材は、アルコール飲料に対する膨潤とその香りの吸着が少なく、また、紫外線による黄変が無く、芳香族系イソシアネートから誘導されたものに較べて同等以上の強靱で優れたゴムの性質も兼ね備えるものである。更に、溶出物が少なく、密閉性も満足できるものである。

また、本発明の蓋の製造方法は、生産効率が高く、塩化ビニル樹脂などの他素材用の設備をそのまま流用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明に用いられる脂肪族系イソシアネートと脂環式系イソシアネートとしては、水素添加した芳香族系イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。これらのうちで、HDI 及び／又は IPDI が好ましく、HDI が更に好ましい。

トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネートから得られるポリウレタン樹脂は黄変することが知られており、一般消費者の目に触れる使用分野では好まれない。一方、脂肪族系イソシアネート又は脂環式系イソシアネートからのポリウレタン樹脂は黄変しないことが知られており、塗料用樹脂のイソシアネート源として多く用いられている。しかし、これらの非芳香族イソシアネートは反応性が小さく、また、これらから得られるポリウレタンエラストマーは引張り強度が小さいなどの点から、その使用が限定されていたが、本発明においては脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性することにより前記の点を改善したものである。

【0016】

本発明におけるポリイソシアネート成分 (A) を形成するための変性方法としては、脂

肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートの、二量化反応（ウレトジオン結合の生成又はそれに続くカルボジイミド結合の生成）、三量化反応（イソシアヌレート結合の生成）、高重合反応（ウレトニイミン結合などの生成）、また、前記（各）イソシアネートと水、ポリカルボン酸、ポリオール、ポリアミンなどの多官能活性水素基含有化合物とによるウレア化反応、ウレタン化反応、アミド化反応、更に、これらの反応生成物と前記（各）イソシアネートとによるアロファネート化反応、ビウレット化反応、また更に、前記（各）イソシアネートとフェノール、モノオールなどの単官能活性水素基含有化合物とによるブロック化反応（マスキング）、また更に、前記（各）イソシアネートと、高分子量のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、グラフトポリオールなどの各種結合、置換基を有する高分子ポリオールとによる高分子化反応、変性化反応などが挙げられる。これらのうち、前記（各）イソシアネートを用いた、二量化反応、三量化反応、高重合反応、ウレタン化反応、ウレア化反応、アミド化反応、アロファネート化反応及び／又はビウレット化反応による変性であることが好ましく、特に、前記（各）イソシアネートを用いた、二量化反応、三量化反応及び／又はウレタン化反応による変性であることが好ましい。

#### 【0017】

具体的には例えば、特公昭63-35655号公報に記載の方法のように、HDIに、数平均分子量3000以下、平均官能基数2～3のポリオールを用いて、HDIの全イソシアネート基の15質量%以下をウレタン化させてHDIポリオール付加体を合成し、次いでこのHDIポリオール付加体に対してイソシアヌレート化触媒を0.001～0.25質量%、助触媒を0.5質量%以下添加して、100℃以下で全イソシアネート基の60質量%以下をイソシアヌレート化反応させたものが好適である。

また、例えば、HDI又はIPDIと、低分子ポリオール及び／又は高分子ポリオール、特に低分子ポリオールとからなるイソシアネート基末端プレポリマーも好適である。

この低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ジメチロールヘブタン、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、これらの化合物にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られる数平均分子量500未満の化合物、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、これらの2種以上の混合物が挙げられる。

高分子ポリオールは、数平均分子量が500以上、好ましくは500～10000のポリオールである。これらの具体例としては、旭硝子（株）製のプレミノール、エクセノール、ライオンデル社製のアクレイムなどの、ポリプロピレングリコール系ポリエーテルポリオール（PPG）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）、アジペート系ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、これらの2種以上の混合物が挙げられる。

本発明におけるポリイソシアネート成分（A）がHDIからのイソシアネートである場合、HDIは沸点が低いので、蒸気圧が大きく、臭気もあるので、遊離のHDIはポリイソシアネート成分中で1質量%以下であるのが好ましい。また、取り扱いの容易さから、常温で液状であることが好ましい。

なお本発明において、ポリイソシアネート成分（A）は単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0018】

ポリイソシアネート成分（A）のイソシアネート基含有量は5～38質量%であり、好ましくは8～25質量%である。イソシアネート基含有量が5質量%未満のものは、粘度



が大きすぎて取り扱い難く、38質量%を超えるものでは、遊離の原料イソシアネートの濃度を1質量%以下に抑えることが実質上困難である。ここでいうイソシアネート基含有量は、ポリオール成分(B)と反応するときのイソシアネート基の含有量であり、常温ではイソシアネート基として活性を示さないが、高温でイソシアネート基を再生する、例えば、水酸基でブロックしたイソシアネート基、イソシアネート基2個が環状に重合したウレトジオン基、及びカルボジミド基に1個のイソシアネート基が付加したウレトニイミン結合などからのイソシアネート基も含む概念である。但し、水酸基でブロックしたいわゆるブロックイソシアネートは、ブロック剤の飛散という問題があり、本発明においては好ましくない。

ポリイソシアネート成分(A)の平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーの溶出物量と圧縮永久歪の点から2~3である。

#### 【0019】

本発明におけるポリオール成分(B)とは、具体的には、高分子ポリオール、低分子ポリオール又はこれらの混合物であり、物性を選択しやすい点から、高分子ポリオール、又は高分子ポリオールと低分子ポリオールとの混合物が好ましく、特に高分子ポリオールが好ましい。

高分子ポリオールと低分子ポリオールはそれぞれ、1種又は2種以上の混合物であってもよい。

#### 【0020】

高分子ポリオールとしては、前記の数平均分子量が500以上のポリオールが挙げられる。この中で好ましい高分子ポリオールは、ポリウレタンエラストマーの溶出物が少ない点から、PTMGとアジペート系ポリエステルポリオールである。PTMGの数平均分子量は500~2000であることが好ましい。数平均分子量が2000を超えると、PTMGの結晶性が強くなり、取り扱い難くなる。

#### 【0021】

低分子ポリオールとしては、前記の数平均分子量500未満のポリオールが挙げられる。

低分子ポリオールの使用量には特に制限はなく、目的とするポリウレタンエラストマーに付与すべき硬度等に応じて適宜選択されるが、高分子ポリオール1モル当たり、5モル以下、特に0.1~3モルの範囲で使用するのが好ましい。

#### 【0022】

ポリオール成分(B)の水酸基価は20~350(mgKOH/g)であり、好ましくは100~350(mgKOH/g)である。水酸基価が20(mgKOH/g)未満のものは、得られるポリウレタンエラストマーが柔らかすぎて圧縮永久歪が大きくなりすぎ、350(mgKOH/g)を超えるものでは硬すぎて、密封材としては不適當である。ポリオール成分(B)の平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーには適当量の架橋構造が導入されることが好ましいので、ポリイソシアネート成分(A)の平均官能基数に対応して2~3である。

#### 【0023】

本発明における水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル(C)とは、グリセリンと脂肪酸とをグリセリンの水酸基の一部を残すように(すなわち脂肪酸のカルボキシル基に対してグリセリンの水酸基が過剰となるように)反応させて得られるエステルであり、具体的には例えば、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノ-1,2-ヒドロキシステアレート、グリセリンモノオレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、グリセリンジ-1,2-ヒドロキシルステアレート、グリセリンジオレート、これらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、グリセリンの水酸基3つのうち1つを単官能脂肪酸によりエステル化したモノグリセライドである。

#### 【0024】

また、本発明においては、ポリウレタン樹脂に通常併用される、触媒、充填剤、着色剤、酸化防止剤、滑剤、難燃性向上剤、紫外線吸収剤、光安定剤、電気絶縁性向上剤、防か

び剤、シリコン系界面活性剤、有機酸の金属塩、有機酸から誘導したワックス類、金属酸化物、金属水酸化物、内部離型剤、補強剤、発泡剤等の添加剤を必要に応じて用いることができる。

#### 【0025】

触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、2-エチルヘキサノイック酸ビスマス、ジアザビスクロウンデセン、ジメチル錫ビス（イソオクチルグリコレート）、モノメチル錫トリス（イソオクチルグリコレート）、ジ（*n*-オクチル）錫S、S'-ビスイソオクチルメルカプトアセテート、ジ（*n*-オクチル）錫マレートポリマーが挙げられる。

充填剤は、成形品の保形性向上のために添加されるものであり、ガラス繊維、タルク、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、粉末シリカなどが挙げられる。

着色剤としては、酸化チタンなどの顔料と染料が挙げられる。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤が好ましく、具体的には、3-メチル-2,6-tert-ブチルフェノール、テトラキス[メチレン-3(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（チバガイギー社製、イルガノックス1010）などが挙げられ、溶出物が少ないという点でイルガノックス1010が好ましい。

また、これらの添加剤はポリイソシアネート成分（A）にもポリオール成分（B）にも配合することができるが、イソシアネート基に反応する添加剤もあるので、ポリオール成分（B）や水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル（C）に配合するのが好ましい。

#### 【0026】

本発明において、ポリイソシアネート成分（A）とポリオール成分（B）と水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル（C）とを反応させてポリウレタンエラストマーを合成するに際し、ポリイソシアネート成分（A）は、ポリオール成分（B）及び水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル（C）が有している水酸基の全量に対し、該水酸基1モル当たりのイソシアネート基のモル数が0.9～1.5モルとなる割合で使用するのが好ましく、1.00～1.10モル程度となる割合で使用するのことが更に好ましい。

脂肪酸グリセリンエステル（C）の配合量は、ポリオール成分（B）1000質量部に対して0.1～20質量部、更に0.5～10質量部が好ましい。

本発明におけるポリウレタンエラストマーの合成方法としては、公知のウレタン化反応技術のいずれも使用でき、プレポリマー法、ワンショット法のいずれであってもよい。

#### 【0027】

本発明におけるポリウレタンエラストマーは、JIS A硬度が10～70、引張力が1～40MPa、圧縮永久歪が0.1～60%であることが好ましく、低硬度で無黄変のエラストマーである。

密封材としてJIS A硬度が10より低い場合は、密封材が容器口部に食い込み過ぎて開栓が困難となりやすい。JIS A硬度が70より高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となりやすい。

引張力が1MPaより低い場合は、密封材の力学強度が不足して蓋の開け閉めや容器の積圧により、密封材がちぎれて密封性能を損なう。引張力が40MPaより高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。

圧縮永久歪が0.1%より小さい場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。圧縮永久歪が60%より大きい場合は、容器内の減圧や容器の積圧により密封材がクリープ変形を起こし、最終的に密封材が容器口部に沿ってちぎれてしまう。

また、本発明における蓋用密封材に用いるポリウレタンエラストマーは、該ポリウレタンエラストマー1g当たり10mlの水で、120℃で30分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウムの消費量が30ppm以下のものであることが好ましい。

## 【0028】

本発明の食品容器の金属蓋などの蓋の製造において、具体的に好適には、ポリイソシアネート成分(A)と、ポリオール成分(B)及び水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル(C)との予備混合物を蓋の溝の内側にライニングし、150～240℃で20～200秒間反応させて、ポリウレタンエラストマー(密封材)を一体化成形させる。加熱温度が150℃未満ではポリウレタンエラストマーの形成が不十分であり、240℃を超えるとウレタン結合が分解するおそれがある。また、加熱時間が20秒間未満ではエラストマー形成が不十分であり、200秒間を超えると生産性が悪く、更に、現行の塩化ビニルプラスチック用の製造ラインが使用できない。

食品容器の金属蓋などの蓋の製造に、予め合成したポリウレタンエラストマーを使用する場合には、ポリウレタンエラストマーを溶融して金属製やプラスチック製などの蓋内に押出し、又は射出成形して一体化させる。或いはポリウレタンエラストマーを粉末成形後、溶融して一体化させることもできる。溶融温度は150～240℃が好ましい。

## 【0029】

本発明の蓋の製造において、(a)ポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)及び水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル(C)の予備混合物とを一定比率でそれぞれ定量し、(b)定量されたポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)及び水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル(C)の予備混合物とを均一に混合し、(c)均一に混合した液をキャップの内面に間欠的に吐出してライニングする。

## 【0030】

本発明の蓋用密封材は、蓋に供給する直前にこれらを混合する必要があることから、ライニングにおいては、前記(c)の混合液の吐出のタイミングと、前記(a)の定量液を(b)に送出するタイミングとを連動させることが好ましい。

## 【0031】

前述したライニングは、(イ)ライニングすべき蓋を保持する保持部、(ロ)ライニングするポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)及び水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル(C)の予備混合物とを一定比率で定量する定量部、(ハ)定量部により定量されたポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)及び水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル(C)の予備混合物とを均一混合する混合部、(ニ)混合部により均一混合された混合液を保持部で保持されている蓋の内側に間欠的に吐出する吐出部から成るライニング装置により好適に実施できる。

## 【0032】

前記ライニング装置においては、定量部(ロ)において、ライニングの各原料を精度よく計量し、好適なタイミングで混合部(ハ)に吐出できることが必要であり、モノポンプ、ギアポンプ等の定量ポンプを好適に使用できる。また、混合部(ハ)においては両液を均一に混合して好適な液を調製することが必要であり、スタティックミキサー等の流路内に乱流を生じせしめて混合する静的混合装置や、圧力や回転等で強制的に混合するホモミキサー等の強制混合装置を好適に使用できる。更に、吐出部(ニ)においては、一定量を正確に塗布できることや、高速で塗布できること、更には、液切れ性がよいこと等も重要であり、ノズルガン(ニードルバルブ)や、モノポンプディスペンサー、ミキサーカートリッジ等を好適に使用することができる。モノポンプ、スタティックミキサー、ノズルガン(ニードルバルブ)の組み合わせが、定量性、均一混合性、高速塗布性、液切れ性、塗布量安定性、膜厚安定性等の観点から特に好ましい。

## 【0033】

前記ライニング装置においては、運転停止の際に流路内での混合液の硬化を防ぐために一定時間後に一定量を自動排出する機構や、混合部(ハ)及び吐出部(ニ)内の各液の比率を硬化しない比率に自動変更する機構を備えていることが好ましい。また、自動洗浄を可能にするため洗浄装置をも具備していることが好ましい。これにより運転を一時休止する場合でも、混合部で混合液が硬化してしまうことが防止され、特別な操作を要することなく運転を再開することが可能となる。

## 【実施例】

## 【0034】

以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定して解釈されるものではない。

以下の合成例等において、「%」は全て「質量%」を意味する。

イソシアネート基含有量の測定は JIS K 7301 に、水酸基価の測定は JIS K 1601 に規定された方法に準拠して行った。

合成例等に使用した原料について下記に示す。

HDI: ヘキサメチレンジイソシアネート

PTG-1000SN: ポリテトラメチレンエーテルグリコール、水酸基価=112 mg KOH/g、平均官能基数=2、保土谷化学工業(株)製

P-1010: アジペート系ポリエステルグリコール、水酸基価=112 mg KOH/g、平均官能基数=2、クラレ(株)製

F-510: アジペート系ポリエステルトリオール、水酸基価=336 mg KOH/g、平均官能基数=3、クラレ(株)製

リケマール S100: グリセリンモノステアレート、水酸基価=313 mg KOH/g、理研ビタミン(株)製

リケマール OL100 (E): グリセリンモノオレート、水酸基価=315 mg KOH/g、理研ビタミン(株)製

1, 3-BG: 1, 3-ブタンジオール

NPG: ネオペンチルグリコール

KS-1010A-1: ジ(n-オクチル)錫マレートポリマー、共同薬品(株)製

イルガノックス 1010: テトラキス[メチレン-3(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、チバガイギー社製

## 【0035】

合成例 1

HDI 70.7 g と、1, 3-BG 7.6 g と、NPG 6.6 g と、水素添加ビスフェノール A 15.2 g を反応容器に仕込み、70℃で5時間反応させて、平均官能基数=2、イソシアネート基含有量 17.6% の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネート A と称する。

## 【0036】

合成例 2

HDI 78.9 g と、1, 3-BG 21.1 g を反応容器に仕込み、70℃で5時間反応させて、平均官能基数=2、イソシアネート基含有量 19.7% の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネート B と称する。

## 【0037】

実施例 1~6、比較例 1、2

〔ポリウレタンエラストマーシートの製造〕

表 1 に示す配合比にて、予め減圧脱泡した各原料を充填タンクに仕込み、各タンクに充填されたポリイソシアネート成分とポリオール成分と水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステルとを、計量ポンプを介在させた定量吐出配合機にてエア巻き込みを生じさせないように混合した後、100℃で1時間反応させて、厚さ 2 mm、幅 200 mm、長さ 150 mm のポリウレタンエラストマーシートを製造した。

物性の測定は、JIS K 7312 に従って測定した。

耐候性はサンシャインウェザーメーターを用い、600 時間経過後の外観を目視により判定した。

このポリウレタンエラストマーシートの物性値を表 1 に示す。

## 【0038】

〔過マンガン酸カリウム消費量の測定〕

上記ポリウレタンエラストマーシート15gを150mlの蒸留水中に浸漬し、120℃で30分間のレトルト処理を行ってレトルト抽出液を調製した。この抽出液の過マンガン酸カリウム消費量(ppm)を厚生省告示20号の測定法に従って測定した。

この結果を併せて表1に示す。

【0039】

〔ウイスキー膨潤試験〕

上記ポリウレタンエラストマーシート約15gを150mlのHIニッカウイスキーに浸漬し、80℃で3時間処理したものについて、その膨潤率を測定した。

この結果を併せて表1に示す。

【0040】

【数1】

$$\frac{\text{膨潤後の質量} - \text{膨潤前の質量}}{\text{膨潤前の質量}} = \text{膨潤率}(\%)$$

【0041】

〔ウイスキー香り残存試験〕

上記ポリウレタンエラストマーシート約15gを、15mlのHIニッカウイスキーとミネラルウォーターVolvic135mlからなる水割りの中に浸漬し、室温で30日間静置した。

ポリウレタンエラストマーシートを水割りに浸漬したものと浸漬しないものについて、専門パネラー5人により香りの比較を行った。

この結果を併せて表1に示す。

評価基準

○：香りに差無し

×：香りに差有り

【0042】

【表 1】

	実 施 例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
ポリイソシアネート成分 (g) ポリイソシアネートA ポリイソシアネートB	548	551	555	613	617	621	547	612
ポリオール成分 (g) PTG-1000SN P-1010 F-510	667 222 111	667 222 111	667 222 111	667 222 111	667 222 111	667 222 111	667 222 111	667 222 111
水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル (g) リケマールS100 リケマールOL100E	1	3	6	1	3	6		
R値 (イソシアネート基当量/水酸基当量)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
添加剤 (g) 触媒 KS-1010A-1 酸化防止剤 イルガノックス1010	0.3  3	0.3  3	0.3  3	0.3  3	0.3  3	0.3  3	0.3  3	0.3  3
ポリウレタンエラストマーの特性 引張力 (MPa) 伸び (%) 引裂強度 (KN/m) 耐候性 (600時間後) 過マンガン酸カリウム消費量 (ppm) ウイスキー膨潤率 (%) ウイスキーの香り残存性	14.5 550 27.0 不変 1.0 10.8 ○	14.0 500 27.2 不変 0.9 9.5 ○	14.0 500 27.3 不変 1.1 8.1 ○	14.5 550 27.4 不変 1.0 11.1 ○	14.0 500 26.4 不変 1.0 9.7 ○	14.0 500 24.5 不変 0.8 8.3 ○	14.5 550 26.0 不変 1.0 26.8 ×	15.0 600 27.3 不変 1.0 28.4 ×

## 【0043】

## 実施例 7

## 〔蓋の製造〕

PTG-1000SN 667 g と、P-1010 222 g と、F-510 111 g と、リケマールS-100 2 g と、KS-1010A-1 0.3 g と、イルガノックス1010 3 g と、酸化カルシウム300 g と、酸化チタン3 g と、ポリイソシアネートA 548 g とを用いて、ライニング装置により、食品用広口瓶の塗装金属蓋（ホワイトキャップ）内側周端に予め形成されている溝の内側に、厚さ1 mmとなるように、ライニングした。この蓋を直ちに200℃のオープンに40秒間入れて反応させて、密封材が一体化成形された広口瓶用金属蓋を得た。

## 【0044】

## 〔密封材としての評価〕

広口瓶に90℃の熱水を内容積の80%まで充填し、上記で製造した金属蓋で密封したのち、120℃で30分間のレトルト処理を行った。その後、37℃で1ヶ月間の経時試験を実施した。密封性は容器内圧をバキュームゲージで測定した減圧値及び減圧値の変化で評価した。減圧値は30 cmHgであり、経時試験前の減圧値と比べ変化は見られなかった。また、37℃-1ヶ月間の経時試験後に開栓し、経時後の密封材の状態を目視により観察した結果、密封材の状態に異常は見られなかった。密封材として不適当なものは瓶口に沿って密封材がちぎれて、金属蓋面が露出するカットスルー現象が起こる。

前記各原料を用い実施例1と同様にして、ポリウレタンエラストマーシートを作製して、密封材の物性測定を行った。シート作製時の反応条件は、200℃-40秒間であった。

引張力は10MPa、硬度60、伸び400%、圧縮永久歪6%、過マンガン酸カリウム消費量1ppmの結果が得られ、さらに2ヶ月経過後においてもエラストマーの変色は見られなかった。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 溶出物やアルコール飲料に対する膨潤とその香りの吸着が少なく、強靱で無黄変のポリウレタンエラストマーからなる密閉性良好な食品容器の金属蓋などの蓋用の密封材、及びそれを用いた蓋の製造方法を提供する。

【解決手段】 下記の(A)と(B)と(C)とを反応させて得られるポリウレタンエラストマーからなる蓋用密封材、及びそれを用いた蓋の製造方法である。

(A) 脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性して得られる、イソシアネート基含有量5～38質量%かつ平均官能基数2～3のポリイソシアネート成分。

(B) 水酸基価20～350(mgKOH/g)かつ平均官能基数2～3のポリオール成分。

(C) 水酸基を有する脂肪酸グリセリンエステル。

【選択図】 なし



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-075925
受付番号	50400438388
書類名	特許願
担当官	塩野 実 2151
作成日	平成16年 3月18日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成16年 3月17日

## 【特許出願人】

【識別番号】 000230135

【住所又は居所】 東京都港区芝四丁目1番23号

【氏名又は名称】 日本ポリウレタン工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000003768

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

【氏名又は名称】 東洋製罐株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000228442

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

【氏名又は名称】 日本クラウンコルク株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】 100092314

【住所又は居所】 東京都豊島区池袋2丁目11番9号 安藤ビル5

02号室 岡▲崎▼特許事務所

【氏名又は名称】 岡▲崎▼ 秀雄

特願 2004-075925

出願人履歴情報

識別番号 [000003768]

1. 変更年月日 1990年 8月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

氏 名 東洋製罐株式会社

特願 2004-075925

出願人履歴情報

識別番号 [000228442]

1. 変更年月日 1990年 8月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

氏 名 日本クラウンコルク株式会社

特願 2004-075925

出願人履歴情報

識別番号

[000230135]

1. 変更年月日

2001年11月27日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区芝四丁目1番23号

氏名

日本ポリウレタン工業株式会社

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OKAZAKI, Hideo  
5-21-402, Nishi-Ikebukuro 5-chome, Toshima-ku, Tokyo  
1710021  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 28 May 2005 (28.05.2005)	
Applicant's or agent's file reference HT1630	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP05/004434	International filing date (day/month/year) 14 March 2005 (14.03.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 17 March 2004 (17.03.2004)
Applicant TOYO SEIKAN KAISHA, LTD. et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, **on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document **submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 March 2004 (17.03.2004)	2004-075925	JP	12 May 2005 (12.05.2005)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Authorized officer

Akremi Taieb

Facsimile No. +41 22 338 90 90

Telephone No. +41 22 338 9415